

A2

**DEMANDE
DE CERTIFICAT D'ADDITION**

(21)

N° 83 07833

Se référant : au brevet d'invention n° 81 10063 du 20 mai 1981.

(54)

Compositions cosmétiques contenant des dérivés hydroxylés du dibenzoylméthane et leur utilisation pour la protection de l'épiderme humain contre les rayons ultraviolets, nouveaux dérivés hydroxylés du dibenzoylméthane utilisés et leur procédé de préparation.

(51)

Classification internationale (Int. Cl. ³). A 61 K 7/42; C 07 C 45/51, 49/245.

(22)

Date de dépôt 10 mai 1983.

(33) (32) (31)

Priorité revendiquée : CH, 17 mai 1982, n° 3066/82-9.

(41)

Date de la mise à la disposition du
public de la demande B.O.P.I. — « Listes » n° 46 du 18-11-1983.

(71)

Déposant : Société anonyme dite : L'OREAL — FR.

(72)

Invention de : Gérard Lang, Alain Malaval et Madeleine Leduc.

(73)

Titulaire :

(74)

Mandataire : Bureau D. A. Casalonga, Office Josse et Petit,
8, av. Percier, 75008 Paris.

Certificat(s) d'addition antérieur(s) :

Compositions cosmétiques contenant des dérivés hydroxylés du dibenzoylméthane et leur utilisation pour la protection de l'épiderme humain contre les rayons ultraviolets, nouveaux dérivés hydroxylés du dibenzoylméthane utilisés et leur procédé de préparation.

La présente invention se rattache à la demande de brevet français n° 81 10063 relative à des compositions cosmétiques contenant des dérivés hydroxylés du dibenzoylméthane jouant le rôle de filtres solaires et à l'utilisation de ces compositions pour protéger la peau contre les rayons U.V, ainsi qu'aux nouveaux dérivés hydroxylés du dibenzoylméthane utilisés dans ces compositions et à leur procédé de préparation.

On sait que les radiations lumineuses comprises entre 280 et 400 nm permettent le brunissement de l'épiderme humain et que les rayons de longueurs d'ondes comprises entre 280 et 320 nm connus sous la dénomination UV.B provoquent des érythèmes et des brûlures cutanées dont la gravité croît rapidement avec la durée de l'exposition.

On a constaté néanmoins que si les rayons UV.A ayant une longueur d'onde comprise entre 320 et 400 nm provoquaient le brunissement de la peau, ils pouvaient provoquer des altérations de celle-ci, notamment dans le cas de peaux sensibles ou de peaux continuellement exposées au rayonnement solaire. Par ailleurs, on a constaté que les rayons UV.A pouvaient potentialiser l'action des rayons UV.B comme cela a été décrit par plusieurs groupes d'auteurs et plus particulièrement par J. WILLIS, A. KLIGMAN et J. EPSTEIN (The Journal of Investigative Dermatology, Vol. 59, n° 6, page 416, 1973) sous le nom de Photo augmentation.

Il est donc apparu souhaitable d'essayer également de filtrer les rayons UV.A.

Il est déjà connu d'utiliser le dibenzoylméthane et ses dérivés substitués par des groupes alkyle et/ou alcoxy comme agents cosmétiques antisolaires pour filtrer les rayons U.V.A.

Cependant certains de ces composés tels le dibenzoylméthane ou le dianisoylméthane par exemple, sont difficilement

solubles dans les huiles et graisses cosmétiques usuelles. D'autres composés, tels que le tert.-butyl-4 méthoxy-4' dibenzoylméthane, ont une stabilité à la lumière insuffisante.

On sait par ailleurs, que les constituants entrant dans
5 les préparations cosmétiques et en particulier certains colorants des compositions tinctoriales, des laques colorées pour cheveux, des shampooings, des lotions de mise en plis, des produits de maquillage tels que les crèmes teintées, les vernis à ongles, les bâtons de rouge à lèvres, ne possèdent
10 pas toujours une stabilité suffisante à la lumière et qu'ils se dégradent sous l'action des radiations lumineuses.

En conséquence, il est souhaitable d'incorporer à ces préparations des composés susceptibles de filtrer les radiations lumineuses et qui doivent présenter, outre de bonnes
15 qualités de filtration, une bonne stabilité et une solubilité suffisante dans les milieux habituellement utilisés en cosmétique et en particulier dans les huiles et graisses.

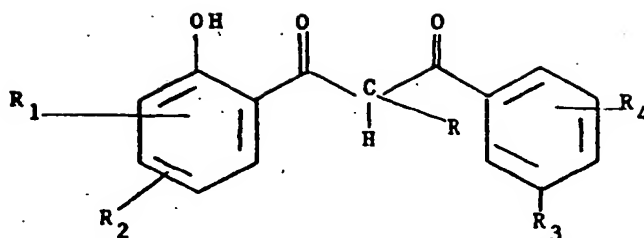
Au cours de ses recherches, la demanderesse a découvert que certains dérivés de l'hydroxy-2 dibenzoylméthane présentaient de manière surprenante de bonnes propriétés filtrantes vis-à-vis des rayons UV, certains d'entre eux filtrant les rayons UV.B de longueurs d'onde comprises entre 280 et 320 nm et d'autres filtrant les rayons UV.A de longueurs d'onde comprises entre 320 et 400 nm.

25 Ces composés présentent par ailleurs un excellent caractère liposoluble, une très bonne stabilité à la lumière, ainsi qu'une très bonne stabilité thermique. Ces composés présentent également l'avantage de ne pas être toxiques ou irritants et d'avoir une parfaite innocuité vis-à-vis de la peau.

30 Ces composés se répartissent uniformément dans des supports cosmétiques classiques aptes à former un film continu et notamment dans les supports gras et peuvent ainsi être appliqués aisément sur la peau pour constituer un film protecteur efficace.

35 La présente invention a donc pour objet une composition cosmétique contenant comme agent de protection contre les radiations lumineuses, au moins un hydroxy-2 dibenzoylméthane de formule générale :

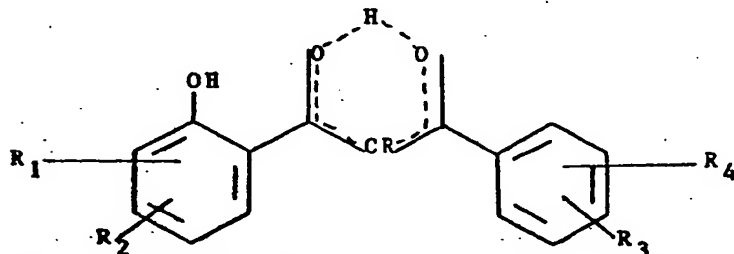
3



(I)

5 dans laquelle R_1 , R_2 , R_3 et R_4 désignent indépendamment l'un de l'autre un atome d'hydrogène ou d'halogène, un groupe
 10 alkyle en C_1 à C_{12} à chaîne droite ou ramifiée ou un groupe alcoxy inférieur en C_1 à C_4 , et R désigne un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle inférieur en C_1 à C_4 , dans un milieu
 cosmétiquement acceptable, selon la demande de brevet principal
 n° 81 10063, dans laquelle l'hydroxy-2 dibenzoylméthane est
 15 choisi parmi l'hydroxy-2 lauryl-5 tert.-butyl-4' dibenzoylméthane, l'hydroxy-2 butoxy-4 tert.-butyl-4' dibenzoyl butyl méthane et l'hydroxy-2 dibutoxy-4,4' dibenzoyl butyl méthane.

Les composés de formule (I) ci-dessus peuvent également être représentés par la formule de résonance (Ia) ci-dessous :



(Ia)

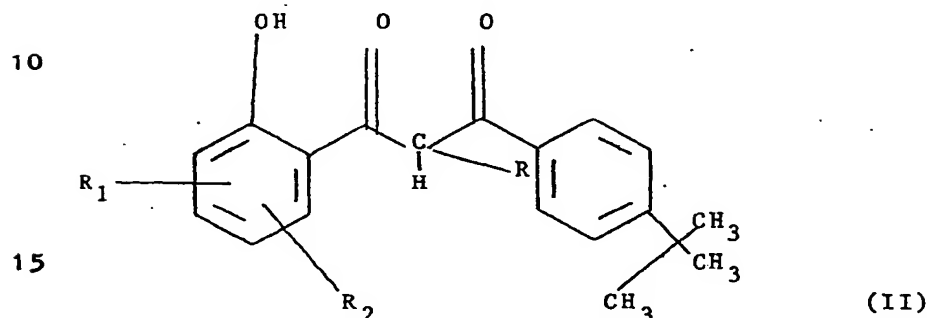
20 dans laquelle les différents substituants ont la même signification qu'indiqué ci-dessus.

Il est bien entendu que lorsqu'on fera référence dans la
 suite de la description au composé de formule (I), cela en-
 30 globera également les composés de formule (Ia) ci-dessus. Les composés dans lesquels $R = H$, notamment l'hydroxy-2 lauryl-5 tert.-butyl-4' dibenzoyl méthane absorbent généralement dans la région des UV.A. Les composés dans lesquels R est un groupe
 alkyle inférieur en C_1 à C_4 tels que l'hydroxy-2 butoxy-4
 35 tert.-butyl-4' dibenzoyl butyl méthane et l'hydroxy-2 dibutoxy-4,4' dibenzoyl butyl méthane, absorbent généralement dans la zone des U.V.B.

La présente invention a également pour objet un procédé de protection de l'épiderme humain contre le rayonnement solaire.

Ce procédé consiste à appliquer sur la peau l'un des
5 trois composés de formule (I) ci-dessus, contenu dans un milieu cosmétiquement acceptable.

L'invention a également pour objet les composés nouveaux correspondant à la formule générale suivante (II)



dans laquelle R, R₁ et R₂ ont la même signification que dans la formule (I) choisis parmi l'hydroxy-2 lauryl-5 tert.-butyl-4'-dibenzoylméthane et l'hydroxy-2 butoxy-4 tert.-butyl-4' dibenzoyl
20 butyl méthane.

Ces composés de formule (II) se distinguent par une solubilité accrue dans les phases grasses habituellement utilisées dans la formulation des produits anti-solaires.

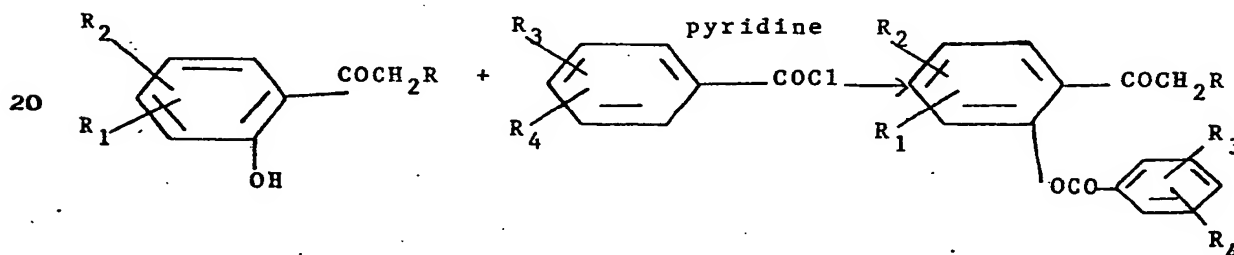
De plus, ils possèdent l'avantage de pouvoir être préparés à partir de matières premières industrielles aisément
25 accessibles comme en particulier l'acide p-tertio-butyl benzoïque et le chlorure d'acide en dérivant.

La longueur d'onde correspondant au maximum d'absorption des trois composés utilisés dans la composition cosmétique
30 selon l'invention (λ_{max}) ainsi que leur coefficient d'extinction molaire (ϵ) sont indiqués dans le tableau ci-après :

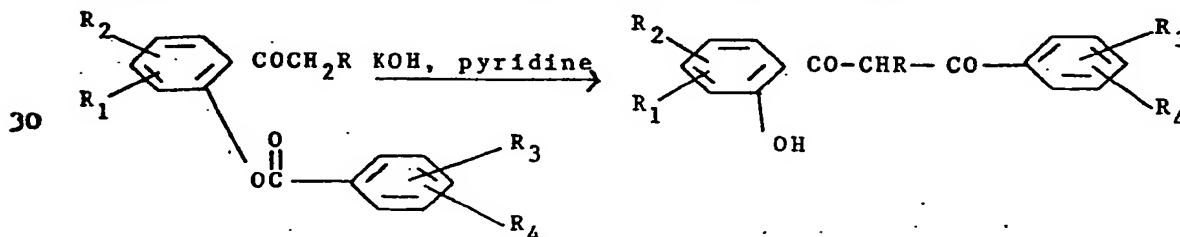
Composé	λ_{\max} CHCl ₃	ϵ
hydroxy-2 butoxy-4 tert.-butyl-4'	318 nm	9370
dibenzoyl butyl méthane	278 nm	18410
hydroxy-2 lauryl-5 tert.-butyl-4'	343 nm	21535
dibenzoylméthane	372 nm	24750
hydroxy-2 dibutoxy-4,4' dibenzoyl butyl méthane	280 nm	37760

Les composés de formule (I) utilisés dans la composition cosmétique selon l'invention sont préparés par un procédé en deux étapes.

- La première étape du procédé est une condensation d'un chlorure de benzoyle sur une hydroxy-2 phénylalkylcétone selon le schéma réactionnel suivant :



- La benzoyloxy-2 phénylalkylcétone obtenue dans la première étape du procédé subit ensuite un réarrangement de Baker Venkaterraman selon le schéma réactionnel suivant :



- La composition cosmétique selon l'invention contenant comme agent de protection contre les radiations lumineuses au moins un composé de formule (I), lorsqu'elle est utilisée

comme composition destinée à protéger l'épiderme humain contre les rayons ultraviolets, peut se présenter sous les formes les plus diverses habituellement utilisées pour ce type de composition. Elle peut notamment se présenter sous forme de solution, de lotion, d'émulsion telle qu'une crème, ou un lait, de gel hydroalcoolique ou alcoolique ou être conditionnée en aérosol.

Elle peut contenir les adjuvants cosmétiques habituellement utilisés dans ce type de composition tels que des épaississants, des adoucissants, des humectants, des surgraissants, des émoullients, des mouillants, des tensio-actifs, des conservateurs, des anti-mousses, des parfums, des huiles, des cires, des colorants et/ou pigments ayant pour fonction de colorer la composition elle-même ou la peau, ou tout autre ingrédient habituellement utilisé en cosmétique.

Le composé de formule (I) est présent notamment dans des proportions en poids comprises entre 0,5 et 10% par rapport au poids total de la composition.

Comme solvant de solubilisation, on peut utiliser un monoalcool ou un polyalcool inférieur ou leurs mélanges, ou une solution hydroalcoolique. Les monoalcools ou polyalcools plus particulièrement préférés sont l'éthanol, l'isopropanol, le propylèneglycol ou la glycérine.

Une forme de réalisation de l'invention est une émulsion sous forme de crème ou de lait protecteurs comprenant en plus des composés de formule (I), des alcools gras, des alcools gras éthoxylés, des esters d'acides gras et notamment des triglycérides d'acides gras, des acides gras, de la lanoline, des huiles naturelles ou synthétiques, des cires, en présence d'eau.

Une autre forme de réalisation est constituée par des lotions telles que les lotions oléoalcooliques à base d'un alcool inférieur tel que l'éthanol, ou d'un glycol tel que le propylèneglycol et/ou d'un polyol tel que la glycérine et d'esters d'acides gras tels que les triglycérides d'acides gras.

La composition cosmétique de l'invention peut également être un gel alcoolique comprenant un ou plusieurs alcools inférieurs tels que l'éthanol, le propylèneglycol ou la glycérine et un épaississant en présence d'eau.

- 5 La présente invention vise également les compositions cosmétiques anti-solaires contenant au moins un composé de formule (I) qui, dans le cas de l'hydroxy-2 lauryl-5 tert.-butyl-4' dibenzoyl méthane qui est un filtre UV-A, est associé à un filtre solaire absorbant les rayons UV.B de longueurs
10 d'onde comprises entre 280 et 320 nm, pouvant être un composé de formule (I) selon l'invention ou un filtre UV.B connu. On peut donc ainsi obtenir une formulation filtrant l'ensemble des rayonnements UV.B et UV.A.

- 15 A titre de filtres solaires filtrant les rayons UV.B, on peut citer des filtres hydrosolubles tels que les dérivés du benzylidène camphre décrits dans les brevets ou demandes de brevets français N° 2.199.971, 2.236.515 et 2.383.904 de la demanderesse et plus particulièrement le méthylsulfate de
20 (oxo-2 bornylidène-3 méthyl)-4 phényltriméthylammonium, les sels de l'acide (oxo-2 bornylidène-3 méthyl)-4 benzène sulfonique, de l'acide méthyl-2 (oxo-2 bornylidène-3 méthyl)-5 benzène sulfonique et de l'acide phényl-2 benzimidazole sulfonique-5.

- Les filtres UV.B peuvent aussi être constitués par des
25 composés liposolubles ou par des huiles ayant des propriétés filtrantes solaires telles qu'en particulier l'huile de café. A titre de filtres solaires UV.B lipophiles, on peut citer les dérivés de l'acide salicylique tels que le salicylate d'éthyl-2 hexyle, le salicylate d'homomenthyle, les dérivés de l'acide
30 cinnamique tels que le p-méthoxycinnamate d'éthyl-2 hexyle, le p-méthoxycinnamate d'éthoxy-2 éthyle, les dérivés de l'acide p-aminobenzoïque tels que le p-aminobenzoate d'amyle, le p-diméthylaminobenzoate d'éthyl-2 hexyle, les dérivés de benzophénone tels que l'hydroxy-2 méthoxy-4 benzophénone, la
35 dihydroxy-2,2'méthoxy-4 benzophénone, les dérivés du camphre tels que le (méthyl-4 benzylidène)-3 camphre associés éventuellement avec l'isopropyl-4 dibenzoylméthane, le benzylidène-3 camphre.

Il est entendu que la liste de filtres solaires indiquée ci-dessus n'est pas limitative.

5 Ces compositions anti-solaires peuvent se présenter sous forme de solution, lotion, émulsion telle qu'une crème ou un lait, sous forme d'huile, de gel gras, de gel hydroalcoolique ou alcoolique ou être conditionnée en aérosol. Elles peuvent contenir les adjuvants cosmétiques susmentionnés habituellement utilisés dans ce type de composition.

10 Lorsque les compositions se présentent sous forme d'émulsion, on peut utiliser un filtre UV.B hydrosoluble dissous dans la phase aqueuse, le composé de formule (I) étant dissous dans la phase grasse.

15 Lorsque la composition anti-solaire est sous forme d'huile, elle contient en plus des composés de formule (I), une phase grasse constituée par des esters d'acides gras tels que les triglycérides d'acides gras, des cires naturelles ou synthétiques, des huiles naturelles ou synthétiques, de la lanoline.

20 La présente invention vise également les compositions cosmétiques contenant au moins un composé de formule (I) à titre d'agent de protection contre les rayons ultraviolets, constituées par des compositions capillaires telles que les laques pour cheveux, les lotions de mise en plis éventuellement traitantes ou démêlantes, les shampooings, les shampooings colorants, les compositions tinctoriales pour cheveux, 25 par des produits de maquillage tels que les vernis à ongles, les crèmes de traitement pour l'épiderme, les fonds de teint, les bâtons de rouge à lèvres, ainsi que toute autre composition cosmétique pouvant présenter du fait de ses constituants, des problèmes de stabilité à la lumière au cours du stockage.

30 Les exemples suivants sont destinés à illustrer l'invention sans pour autant présenter un caractère limitatif.

Les composés nouveaux de formule (II) selon l'invention sont préparés par le procédé en deux étapes décrit ci-dessus. La première étape du procédé est une condensation du chlorure 35 de l'acide p.-tert.-butylbenzoïque sur une hydroxy-2 phényl alkyl cétoné dans la pyridine. La p.-tert. butylbenzoyloxy-2 phényl alkyl cétone obtenue subit ensuite un réarrangement de Baker Venkaterraman dans la pyridine en présence de potasse.

Le procédé de préparation des composés nouveaux selon
l'invention est résumé dans le tableau qui suit.

N° Exemple	Composé	Phényl alkyl cétone de départ	Analyse élémentaire %			Point de fusion	Rendement
			C théorie	H théorie	Cl théorie		
			C trouvé	H trouvé	Cl trouvé		
1	Hydroxy-2 butoxy-4 tert butyl-4' dibenzoyl butyl méthane	Hydroxy-2 butoxy-4 phényl pentyl cétone	76,38 76,44	8,55 8,60		huile	35%
2	Hydroxy-2 lauryl-5 tert butyl-4' dibenzoyl méthane	Hydroxy-2 lauryl-5 acétophénone	80,13 80,21	9,54 9,48		huile	45%

EXEMPLE 3CREME PROTECTRICE DE JOUR

	Triglycérides d'acides gras (C_8 à C_{12}).....	31,0 g
	Monostéarate de glycérol.....	6,0 g
5	Acide stéarique.....	2,0 g
	Alcool cétylique.....	1,2 g
	Lanoline.....	4,0 g
	Conservateur.....	0,3 g
	Hydroxy-2 lauryl-5 tert.-butyl-4' dibenzoylméthane	3,0 g
10	Propylèneglycol.....	2,0 g
	triéthanolamine.....	0,5 g
	Parfum.....	0,5 g
	Eau déminéralisée q.s.p.....	100 g

On chauffe les corps gras vers 80-85°C; on ajoute le
15 filtre de formule (I).

Par ailleurs, on chauffe à 80-85°C l'eau et les composés
hydrosolubles. Sous vive agitation, on ajoute la phase grasse
à la phase aqueuse; on maintient l'agitation vive pendant 10 à
15 minutes, puis on laisse refroidir sous agitation modérée et
20 vers 40°C, on ajoute le parfum.

EXEMPLE 4HUILE SOLAIRE

On mélange les ingrédients suivants en chauffant éven-
tuellement vers 40-45°C pour homogénéiser :

25	Hydroxy-2 butoxy-4 tert.-butyl-4' dibenzoyl butyl- méthane.....	4 g
	Beurre de cacao.....	2,5 g
	Antioxydant.....	0,05 g
	Parfum.....	0,5 g
30	Triglycérides d'acides gras (C_8 à C_{12}) ...q.s.p...	100 g

EXEMPLE 5GEL SOLAIRE GRAS

	Hydroxy-2 tert.-butyl-5 tert.-butyl-4' dibenzoyl- méthane.....	3 g
35	Hydroxy-2 butoxy-4 tert.-butyl-4' dibenzoyl butyl méthane.....	2 g

- Beurre de cacao.....5 g
 Antioxydant.....0,05 g
 Silice.....10 g
 Parfum.....1 g
 5 Triglycérides d'acides gras (C_8 à C_{12}).....q.s.p. 100 g
- On prépare ce gel gras en chauffant les corps gras à environ 40-45°C, puis on ajoute la silice sous agitation, et on filtre.

EXEMPLE 610 LOTION OLEOALCOOLIQUE SOLAIRE

On mélange les ingrédients suivants en chauffant éventuellement à 40-45°C pour homogénéiser :

- Hydroxy-2 dibutoxy-4,4' dibenzoyl butyl méthane...4,5 g
 Parfum.....0,5 g
 15 Ethanol à 96°.....47,5 g
 Triglycérides d'acides gras (C_8 - C_{12}).....47,5 g

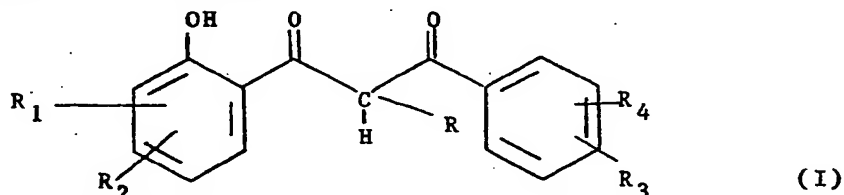
EXEMPLE 7CREME SOLAIRE

- Alcools gras polyoxyéthylénés.....7,0 g
 20 Triglycérides d'acides gras.....30,0 g
 Monostéarate de glycérol.....2,0 g
 Huile de silicone.....1,5 g
 Alcool cétylique.....1,5 g
 Conservateur.....0,3 g
 25 Hydroxy-2 méthyl-5 tert.-butyl-4' dibenzoylmé-
 thane.....3,0 g
 Hydroxy-2 dibutoxy-4,4' dibenzoyl butyl méthane...3,0 g
 Parfum.....0,5 g
 Eau déminéralisée.....q.s.p.....100 g

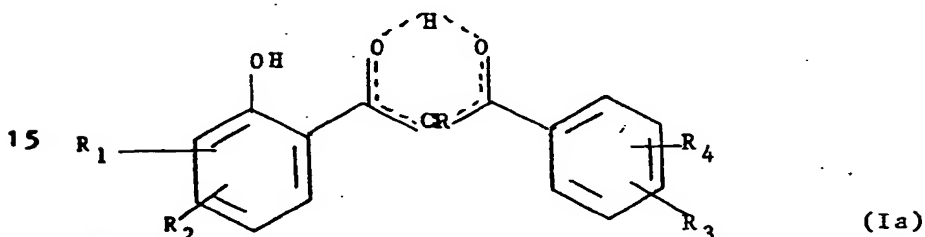
REVENDICATIONS

1. Composition cosmétique, comprenant comme agent de protection contre les radiations lumineuses, au moins un hydroxy-2 dibenzoylméthane de formule :

5



10 pouvant être également représentée par la formule de résonance suivante :



dans laquelle R_1 , R_2 , R_3 et R_4 désignent indépendamment l'un de l'autre des atomes d'hydrogène ou d'halogène, un groupe alkyle en C_1 à C_{12} à chaîne droite ou ramifiée ou un groupe alcoxy inférieur en C_1 à C_4 , et R désigne un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle inférieur en C_1 à C_4 , dans un milieu cosmétiquement acceptable, selon la revendication 1 de la demande de brevet français n° 81 10063, caractérisée par le fait que l'hydroxy-2 dibenzoylméthane est choisi parmi : l'hydroxy-2 lauryl-5 tert.-butyl-4' dibenzoylméthane, l'hydroxy-2 butoxy-4 tert.-butyl-4' dibenzoyl butyl méthane ou l'hydroxy-2 dibutoxy-4,4' dibenzoyl butyl méthane.

2. Composition cosmétique selon la revendication 1, caractérisée par le fait qu'elle contient 0,5 à 10% en poids d'hydroxy-2 dibenzoylméthane.

3. Composition selon la revendication 1 ou 2, se présentant sous forme de composition protectrice de l'épiderme humain, caractérisée par le fait qu'elle contient de l'hydroxy-2 lauryl-5 tert.-butyl-4' dibenzoylméthane.

4. Composition selon la revendication 1 ou 2, se présentant sous forme de composition antisolaire, caractérisée par le

fait qu'elle contient de l'hydroxy-2 lauryl-5 tert.-butyl-4' dibenzoylméthane associé à d'autres filtres solaires hydrosolubles ou liposolubles ayant une action filtrante vis-à-vis des rayonnements UV.B tels que les dérivés du benzylidène camphre, l'huile de café, les dérivés de l'acide salicylique, les dérivés de l'acide cinnamique, les dérivés de l'acide p-aminobenzoïque, les dérivés de benzophénone.

5. Composition selon la revendication 1 ou 2, se présentant sous forme de composition antisolaire, caractérisée par le fait qu'elle contient de l'hydroxy-2 butoxy-4 tert.-butyl-4' dibenzoyl butyl méthane ou de l'hydroxy-2 dibutoxy-4,4' dibenzoyl butyl méthane éventuellement associé à de l'hydroxy-2 lauryl-5 tert.-butyl-4' dibenzoylméthane.

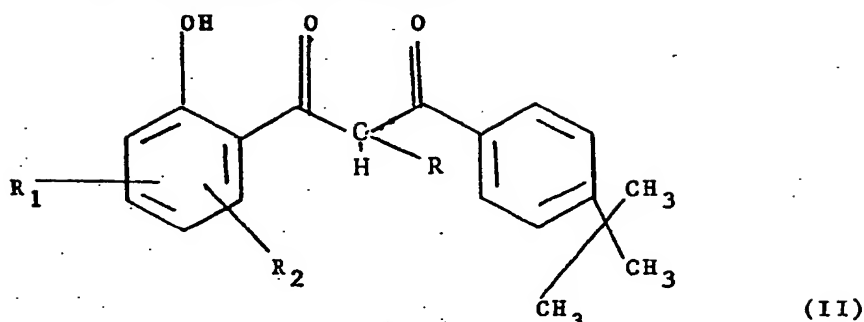
6. Composition selon la revendication 1 ou 2, se présentant sous forme d'une composition cosmétique colorée stabilisée à la lumière, caractérisée par le fait qu'elle est constituée par une composition capillaire telle qu'une laque pour cheveux, une lotion de mise en plis, un shampoing, un shampoing colorant, une composition tinctoriale pour cheveux, un produit de maquillage tel qu'un vernis à ongles, un bâton de rouge à lèvres, une crème de traitement pour l'épiderme ou un fond de teint.

7. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisée par le fait qu'elle contient des épaississants, des adoucissants, des surgraissants, des émoullients, des humectants, des mouillants, des tensio-actifs, des conservateurs, des anti-mousses, des parfums, des huiles, des cires, des colorants et/ou des pigments.

8. Procédé de protection de l'épiderme humain contre les rayons UV, caractérisé par le fait que l'on applique sur la peau une quantité efficace d'hydroxy-2 dibenzoylméthane selon la revendication 1, contenue dans un milieu cosmétiquement acceptable.

15

9. Composé de formule :



- 10 dans laquelle R_1 et R_2 désignent indépendamment l'un de l'autre un atome d'hydrogène ou d'halogène, un groupe alkyle en C_1 à C_{12} à chaîne droite ou ramifiée ou un groupe alcoxy inférieur en C_1 à C_4 et R désigne un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle inférieur en C_1 à C_4 , caractérisé par le fait qu'il est
- 15 choisi parmi l'hydroxy-2 butoxy-4 tert.-butyl-4' dibenzoyl butyl méthane ou l'hydroxy-2 lauryl-5 tert.-butyl-4' dibenzoyl méthane.

10. Procédé de préparation du composé de formule (II) selon la revendication 9, caractérisé par le fait qu'il comprend,
- 20 dans une première étape, la condensation du chlorure de l'acide p-tert.-butylbenzoïque sur une hydroxy-2 phényl alkyl cétone dans la pyridine et dans une seconde étape, un réarrangement de Baker Venkaterraman de la p-tert.-butylbenzoyloxy-2 phényl alkyl cétone obtenue, dans la pyridine en présence de potasse.

25

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.